Ueber den Chemismus der Flechten der *Cocciferæ* (*Cladonia* subg. *Cenomyce*)

von Y. ASAHINA.

朝比奈泰彦: 赤色子器ヲ有スルはなごけ屬地衣ノ成分

Dank der mühsamen Bestrebungen der früheren Lichenologen ist die morphologische Arten-begrenzung der Flechten im grossen und ganzen vervollkommnet worden. Trotzdem gerät man oft in Verlegenheit, wenn es sich um formenreiche Arten handelt, und neigt sich zum subjektiven Urteil.

Zur schärferen Unterscheidung und Charakterisierung der Flechten hat ZOPF[1] einen neuen Weg eingeschlagen—die chemisch-monographische Durcharbeitung der Flechten-Genera in Bezug auf ihre spezifischen Stoffwechselprodukte. In demselben Sinne hat er[2] die Inhaltsstoffe der zahlreichen Cladonien näher untersucht, die er bei der Artenbegrenzung als wichtige Merkmale verwendet hat. Seine Methode beruht lediglich auf Makrochemie, indem er wenigstens einige Dekagramme Material mit Lösungsmitteln extrahierte und die so ausgezogenen Substanzen durch chemische Operation von einander trennte. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass man dadurch mit den üblichen Farbenreaktionen nicht nachweisbare Bestandteile entdecken kann. Aber abgesehen davon, dass es fast unmöglich ist, jeden Systematiker zur chemischen Arbeit zu zwingen, besitzt die genannte Methode eine schwache Seite, dass man dabei mit dem vollkommen einheitlichen Material arbeiten muss. Je mehr man das Untersuchungsmaterial auf einmal extrahiert, desto mehr gerät man in Gefahr mit dem verunreinigten aufzuarbeiten, ganz besonders wenn es sich um kritische Arten handelt. Absolut frei von diesem Nachteil ist unsere Mikro-methode[3], die es ermöglicht, die Inhaltsstoffe einer Flechte mit einem kleinen Teil, ja sogar mit einem einzigen Podetium zu erkennen. Auch in Bezug auf die Genauigkeit steht die Mikromethode der Makro-methode keineswegs nach. Ausnahmslos stimmten bisher die Resultate der Mikro-Methode mit den von ZOPF und anderen makrochemisch erhaltenen überein. Nötigenfalls habe ich aber auch 3–5–10 gr streng

ausgelesenen Materials mit einem Lösungsmittel extrahiert und das so erhaltene Extrakt nach dem Verdampfen der mikrochemischen Prüfung unterworfen, wodurch sich die in kleiner Menge vorhandenen Substanzen entdecken lässt.

Bevor ich in die Bearbeitung der japanischen *Cocciferæ* der Gattung *Cladonia* näher eingehe, habe ich die Zopf schen Resultate durch meine Methode nachgeprüft.

Zur mikrochemischen Untersuchung extrahierte ich bei grösseren Individuen ein Podetium, bei kleineren 2–3 Stücken Podetien sammt den basalen Schuppen entweder auf dem Objektglas durch Zutropfen von Aceton oder im Büretten-Röhrchen[4] mit heissem Aceton und verfuhr wie üblich.[3]

Meine Ergebnisse sind in folgender Tabelle übersichtlich dargestellt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, enthält *Cl. bellidiflora*, entgegen Zopfscher Angabe, kein Zeorin. Das Bellidiflorin, das Zopf nur in *Cl. bellidiflora* entdeckt hat, bildet ein häufig auftauchendes Stoffwechselprodukt unter den Coccifereen (neu gefunden in *deformis* pr. p., *corallifera*, *digitata*, *macilenta* pr. p. und *polydactyla*). Auffallend ist die Tatsache, dass der morphologische Unterschied zwischen f. *gonecha* und *crenulata-cyathiformis*-Gruppe der *Cl. deformis* ziemlich bedeutend ist, was durch den chemischen Befund geklärt wurde. Jetzt kann man die Einheitlichkeit der *Cl. deformis* nicht mehr aufrecht halten. Wohl ist f. *gonecha* als die eigentliche „*deformis*" anzusprechen. Dagegen steht *crenulata-cyathiformis*-Gruppe nicht nur physiologisch, sondern auch morphologisch der *Cl. pleurota* sehr nahe. Auf Grund der verschiedenen Stoffwechselprodukte lässt sich auch *Cl. macilenta* in zwei Gruppen teilen: einerseits *styracella-tomentosula-granulosa*-Gruppe, die bellidiflorinfrei ist und anderseits *squamigera-isidiosa*-Gruppe, die bellidiflorinhaltig ist. Als specifischer Bestandteil der *Cladonia didyma* habe ich eine farblose Säure, „Didymsäure", gefunden. Was die hier untersuchten Coccifereen betrifft, so kann man sagen, dass die Flechten der *Stramineo-flavidæ* ausnahmslos die Usninsäure, aber nie Thamnolsäure enthalten. Dagegen bei den Flechten der *Subglaucescentes* bildet die Usninsäure kein wesentliches Stoffwechselprodukt. Ebensowenig wurden in ihnen die Squamatsäure und das Zeorin aufgefunden.

Die zwei amerikanischen Arten der *Stramineo-flavidae*, *Cl. cristatella* Tuck.

	Arten der *Cocciferæ* / Bestandteile	Usninsäure	Squamatsäure	Barbatinsäure	Thamnolsäure	Didymsäure	Zeorin	Bellidiflorin
Stramineo-flavidæ	*coccifera*	+	−	+	−	−	−	−
	pleurota	+	−	−	−	−	+	−
	bellidiflora	+	+	−	−	−	−	+
	deformis f. *crenulata*	+	−	−	−	−	+	−
	deformis f. *gonecha*	+	+	−	−	−	−	+ pr. p.
	incrassata	+	+	−	−	−	−	−
	corallifera	+	−	−	−	−	−	+
	granulans	+	+	−	−	−	−	+ pr. p
	cristatella	+	−	+	−	+	−	−
	leporina	+	−	−	−	+	−	−
Subglaucescentes	*Floerkeana*	−	−	+	−	−	−	−
	bacillaris	+ pr. p.	−	+	−	−	−	−
	didyma	−	−	+ pr. maj. p.	−	+	−	−
	digitata	−	−	−	+	−	−	+
	Ravenelii	−	−	−	+	−	−	−
	endoxantha	−	−	−	+	−	−	+
	macilenta f. *styracella*	−	−	+	+	−	−	−
	macilenta f. *squamigera*	−	−	+	+	−	−	+
	polydactyla	−	−	−	+	−	−	+

und *Cl. leporina* Fr., sind didymsäurehaltig, wodurch sie einen gewissen Zusammenhang mit *Cl. didyma* (*Subglaucescentes*) aufweisen. Früher zählte Wainio (Mon. Clad. Univ. I, p. 174) *Cl. Ravenelii* Tuck. unter den *Stramineo-*

flavidae. Aber finde ich es rationell, dieselbe in *Subglaucescentes* unterzubringen, denn sie enthält keine Usninsäure, sondern die Thamnolsäure. *Cl. endoxantha* WAIN., die zweifellos zu *Suhglaucescentes* gehört, enthält die Thamnolsäure und das Bellidiflorin.

Cladonia Subgen. **Cenomyce**

Ser. **Cocciferæ**.

Alle Flechten der *Cocciferæ* enthalten in den roten Früchten die Rhodocladonsäure (K+dunkelrot).[2]

Stramineo-flavidæ.

Die Thalli und Podetien der hierzu gehöhrenden Pflanzen enthalten mehr oder weniger Usninsäure (KC+gelb), die durch Extraktion mit Chloroform oder Benzol als solches nachweisbar ist.[5]

1. **Cladonia coccifera** (L) WILLD.

ZOPF[3] fand in *C. coccifena* var. *stemmatina* ACH. gesammelt in Südtirol als spezifische Bestandteile Coccellsäure und Cenomycin. Durch die neueren Untersuchungen hat es sich aber gezeigt, dass die beiden Substanzen weiter nichts als die Barbatinsäure von etwas verschiedenem Habitus sind.[6] Also habe ich das Aceton-Extrakt dieser Flechte auf die Barbatinsäure[5] geprüft und meistens positive Resultate erhalten. Bei einigen Exemplaren konnte ich aber keine Barbatinsäure, sondern nur das Zeorin nachweisen. Diese müssten eigentlich *Cl. pleurota* sein, die irrtümlicherweise mit *coccifera* identifiziert wurden.[7] Die folgenden Exemplare enthielten die Barbatinsäre :

SANDSTEDE, Cladoniæ Exiccatæ, 713 (*pyllocoma*), 726 (*stemmatina*), 1124 (*stemmatina*), 1125 (*asotea*), 1166 (*stemmatina*).

Dagegen wurde in 138 (*stemmotida*) und in 906 keine Barbatinsäure, sondern nur das Zeorin nachgewiesen, In 1528 (*asotea*) und 1717 (*asotea*) wurden weder Barbatinsäure noch Zeorin aufgefunden.

2. **Cladonia pleurota** (FLK.) SCHAER.

ZOPF untersuchte, das von SANDSTEDE gelieferte Material aus Oldenburg

und fand darin als farbloser Bestandteil das Zeorin, woraus er mit Recht dieselbe von *coccifera* trennte. Wie ich kürzlich mitgeteilt habe, zum Nachweis des Zeorins eignet sich am besten das Umlösen unter Deckglas aus der G.A.An.-Lösung (Glycerin-Alkohol-Anilin), wobei das Zeorin in Form von farblosen, hexagonalen Platten oder Doppelpyramiden auskrystallisiesen.[8]

Von den zahlreichen Exsiccaten von SANDSTEDE habe ich 10 auf Zeorin geprüft und in allen positive Resultate erhalten : 139, 360, 361, 363, 621, 753, 778, 986, 1038 und 1385.

3. **Cladonia bellidiflora** (ACH.) SCHAER.

ZOPF fand in den Lagerstielen der *C. bellidiflora* var. *coccocephale* (ACH.) WAIN., gesammelt im Riesengebirge, als spezifische Bestandteile die Squamatsäure, das Zeorin und das Bellidiflorin. Erst in neuerer Zeit habe ich[8] eine bequeme Methode zur Erkennung des Bellidiflorins—Umlösen unter Deckglas aus der G.A. Anilin-Lösung—ausgearbeitet, mit der man zahlreiche Exemplare auf den Gehalt an Bellididiflorin in kurzer Zeit prüfen kann. Die Gegenwart der Squamatsäure stört dabei nichts; die schönen, prismatischen, farblosen Krystalle des squamatsäuren Anilins und die sechsseitigen, gelbgrünen oder gelbbraunen Platten des Bellidiflorins kommen nebeneinander zum Vorschein.

Alle authentische Exemplare der *bellidiflora* enthielten Squamatsäure und Bellidiflorin, aber keine Spur Zeorin, woraus zu schliessen ist, dass das Ausgangsmaterial von ZOPF mit etwas zeorinhaltigen Flechten verunreinigt gewesen war.

Untersucht wurden SANDSTEDE, Cladoniæ exsiccatæ : 1254, 1025, 939, 938, 1825, 1150, 283, 143 (*tubæformis*), 849 (*subuliformis*), 937 (*subuliformis*), ein Exemplar von *Cl. bellidiflora* f. *coccocephala* WAIN. (Jeschken in Böhmen leg. Anders 1916).

Um das Bedenken, dass das Zeorin doch in geringer Menge vorhanden sein könnte, aufzuklären, habe ich mit etwas grosseren Mengen Materialien die Extraktion ausgeführt. Durch die Güte von Herrn Dr. SANDSTEDE erhielt ich ein böhmisches und zwei norwegische *bellidiflora*-Exemplare. 6 g böhmisches Exemplar ergab beim Extrahieren mit Aceton im Soxhlet und Verdampfen des Auszngs ca 0.3 g ziemlich stark gefärbtes, krystallinisches Pulver, welches

sämmtliche, in Aceton lösliche Bestandteile enthalten. Dieses Rohprodukt schüttelte ich einige Male tüchtig mit je 10 ccm Aether, filtrierte jedesmal vom ungelösten ab und die vereinigte Aether-Lösung verdampft. Da das Zeorin viel leichter löslich in Aether als die Squamatsäure ist, so muss es, wenn es überhaupt vorkommt, in diesem Aether-Extrakt in viel conzentrierterem Zustand als im Thallus vorhanden sein. Trotz sorgfältigen Versuche konnte ich weder im ätherlöslichen noch darin unlöslichen Anteil das Zeorin finden. Ich konnte nur in beiden die Squamatsäure und das Bellidiflorin nachweisen. Ebensowenig liess sich das Zeorin im Extrakt der norwegischen Exemplare (0.2 g Roh-Extrakt aus 3.8 g Flechte) entdecken.

4. **Cladonia deformis** Hoffm.

Zopf extrahierte das von ihm bei St. Anton am Arlberg gesammelte Material, welches ausgezeichnet durch constant schwefelgelbe Farbe und relativ stattliche Grösse ihrer trompeten förmigen Podetien, sowie durch ihren ziemlich breitblätterigen, graugrünen, unterseits gelben Thallus war. Er machte aber keine Angabe, was für eine Form in Händen hatte. Da Zopf in von Thallus abgetrennten Lagerstielen Laevousninsäure, Zeorin und nicht näher charakterisierte Säuren entdeckt hat, so hat er sehr wahrscheinlich hauptsächlich mit der f. *cyathiformis* oder f. *crenulata* gearbeitet.

Im Rahmen der jetzigen Art-begrenzung ist *Cl. deformis* ein Gemisch von zwei physiologisch scharf zu unterscheidenden Formen.

A. Hierzu gehören diejenige Formen, die man f. *cyathiformis* Kovar oder *crenulata* Ach. nennt. Sie enthalten das Zeorin. Untersucht wurden: Sandstede, Cl. Exsiccatæ, 114, 303, 304, 305, 346 (alle *crenulata*), 1041 (*cyathi formis*. sehr an *pleurota* Floek. erinnernd), 1606 (*phyllocoma*), 977, 1725, 1846, 813 (pr. p.), 1024 (pr. p.), 493 (m. *phyllocoma* pr. p.).

B. Hierzu gehört die f. *gonecha* Ach., die kein Zeorin, sondern Squamatsäure enthält. In einigen Exemplaren wurde noch Bellidiflorin gefunden: Squamatsäure allein nachgewiesen in Sandstede, Cl. Exsiccatæ, 494 (zum Teil zu *gonecha*), 1823 (*gonecha*, *Lapponia tulomensis*), 1024 (*gonecha* pr. p.), 493 (m. *phyllocoma* pr. p.), 813 (pro parte). Neben der Squamatsäure wurde noch Bellidiflorin gefunden in 1822 (*Lapponia tolumensis*), 1040 (*gonecha*).

5. **Cladonia incrassata** FLOERKE.

In ZOPFscher, eigener Publikation steht nur, dass diese Flechte Laevousninsäure enthält. SANDSTEDE[9] zitiert aber eine Privatmitteilung von ZOPF, in der ZOPF die Entdeckung von der Squamatsäure und der Incrassatsäure behauptet. Von der letzteren Säure liegt keine nähere Angabe vor.

Durch die charakteristische Anilinsalz-Bildung konnte ich in den folgenden Exemplaren die Squamatsäure nachweisen : SANDSTEDE, Cladoniæ exsiccatæ, 140, 141, 619, 908, 1464, 1465, 1704, 1778.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf aufmerksam machen, dass das Vorkommen von *Cl. incrassata* in Japan bisher unbekannt war.[10] Jetzt wissen wir aber drei Fundorte in Hondo.

Bei der makro-chemischen Untersuchung der *Cl. incrassata* aus Japan liess sich das Vorhandensein einer zweiten, farblosen Säure (Incrassatsäure) nicht bestätigen.

6. **Cladonia corallifera** NYL. und **Cladonia granulans** WAIN.

Vor einiger Zeit hat SANDSTEDE einige *Cladonia*-Exemplare aus Japan, die ich ihm zur Einsicht schickte, als *Cl. corallifera* bezw, f. *gracilescens* bestimmt. Bisher hielt ich dieselbe, besonders die f. *gracilescens* genannte, mit einigem Zweifel für *Cladonia granulans* WAIN.(Bot. Mag. Tokyo XXXV, p. 65 (1921)). DU RIETZ[11] erwähnte in seiner Abhandlung „ The Lichens of the Swedish Kamtschatka-Expedition " auch *Cl. corallifera* var. *gracilescens* (NYL.) WAIN. mit der Bemerkung "I am, however, not quite sure that it is really identical with the original *Cl. corallifera* from South America, of which I have seen only insufficient materials. Anyhow, it is a very heterogenous species, which should be studied more in living state." Die Abbildungen (ibid. Tab. I, fig. 1) stimmen mit unserer „ *granulans* " ziemlich überein.

Durch die Güte von Herrn Dr. SANDSTEDE habe ich neulich die Gelegenheit gehabt zwei südamerikanische *corallifera*-Exemplere mikrochemisch zu untersuchen :

1. *Cl. corallifera* (KUNZE) NYL. aus Surinam. leg. WEIGELT 1827,
2. „ „ var. *Kunzeana* WAIN. aus Brasilien, Amazonas Rio Icana, S-Spitze der Serra de Toroby 400 m., leg. TH. KOCH 1903, Nr. 78.

Sie bilden Teilchen von den im Botanischen Museum Berlin-Dahlem befindlichen Exemplaren. Das 1 bestand aus 5 bechertragenden kleinen Podetien mit dürftigen, basalen Schuppen; das 2 aus etwa 10 Podetien mit etwas mehr basalen Schuppen. In beiden waren einige kleine rote Früchte vorhanden.

Die Usninsäure liess sich schon durch die schwefelgelbe Farbe und durch die Reaktion KC+gelb erkennen. Um die anderen Bestandteile zu entdecken, habe ich, wie üblich, beide Proben (je 2 ungefähr 1 cm lange Podetien mit basalen Schuppen) auf Objektträger durch Zutropfen von Aceton extrahiert und gelbbraune, firnisartige Extrakte erhalten. Beim Umlösen unter Deckgläser aus der G.A. An.-Lösung (Glycerin-Alkohol-Anilin) erhielt ich reichlich die grünlichgelben, winzigen, sechsseitigen Täfelchen vom Bellidiflorin. Weder das Anilinsalz der Squamatsäure noch die farblosen, hexagonalen Doppelpyramiden des Zeorins wurden aufgefunden.

Im Herbarium des botanischen Instituts der Universität Tokyo liegen drei Exemplare von *Cladonia granulans* WAIN.:

I. Prov. Rikuzen, Mons Katta—leg. MIYAMOTO 1917;
II. Prov. Isikari, Mons Daisetu (Hokkaido)—leg. A. YASUDA 1914;
III. Prov. Sinano, Mons Komagadake—leg. A. YASUDA 1922.

Das I bildet der Co-Typus und stimmt mit dem Photo-bild des WAINIOschen Typus, das auch Herr SANDSTEDE mir zugeschickt hat, gut überein. Was nun die chemischen Bestandteile anbetrifft, enthält die Co-Typus-Pflanze Usninsäure und Squamatsäure, während die zwei anderen Exemplaren, die morphologisch sicher im Formenkreis des ersteren einzureihen sind, nicht nur die genannten Säuren, sondern auch Bellidiflorin enthalten. Bei meinen zahlreichen Exemplaren von *Cl. granulans* wurde auch dieselbe Erscheinung beobachtet, dass das Vorkommen vom Bellidiflorin nicht immer konstant ist. Jedenfalls ist die japanische „*granulans*" von der squamatsäurefreien *corallifera* verschieden.

7. **Cladonia cristatella** TUCK.

Die folgenden Exemplare von *Cl. cristatella* TUCK. enthalten Usninsäure, Barbatinsäure und Didymbäure:

SANDSTEDE, Clad. exsiccatae: Nos 668, 669, 699, 1218, 1392, 1409, 1453.

Zwei Exemplare: 1684 (*Cl. cristatella* aus Sanford, Florida leg. S. RAPP) und 1475 (*Cl. cristatella* TUCK.-*paludicola* TUCK. aus Wareham, Massachusetts. leg. C. A. ROBBINS) enthalten die Usninsäure und die Squamatsäure, sodass sie keine *cristatella*, sondern *incrassata* sind.

8. **Cladonia leporina** FR.

Von dieser Arten standen mir zwei Exemplare zur Verfügung, die beide Usninsäure und Didymsäure enthielten: SANDSTEDE, Clad. exsiccatae, 1155 (*Cl. leporina* FR. aus Sanford, Florida leg. S. RAPP) und 1880 (*Cl. leporina* TUCK. aus Wrightville, North Carolina leg. A. W. EVANS).

Subglaucescentes.

9. **Cladonia Floerkeana** (FR.) SOMMERF.

ZOPF extrahierte das von SANDSTEDE gesammelte Material (*Cl Floerkeana* f. *intermedia* HEPP) und fand in den Lagerstielen als spezifische Bestandteile Coccellsäure und Cenomycin (=Barbatinsäure), was ich auch microchemisch bestätigen konnte.

Um die morphologisch nah verwandten Arten, ganz besonders *Cl. bacillaris*, sowie *Cl. didyma* auszuschliessen, halte ich es für zweckmässig, die in Frage stehenden Exemplare nicht nur auf die Barbatinsäure allein, sondern auch auf die Usninsäure (*bacillaris-clavata*), sowie auf die Didymsäure (*didyma*) zu prüfen.

Der Nachweis der Usninsäure, die mit anderen Depsiden vermischt spurenweise vorkommt, macht uns grosse Schwierigkeiten. Doch hat sich die Reaktion (KC+gelb) als brauchbar erwiesen.

Man extrahiert die Probe (ein oder mehrere Podetien) auf dem Objektglas durch Zutropfen von Aceton und prüft mit einem Teil des eingetrockneten Extraktes auf die Barbatinsäure (Krystallbildung aus der G. E.-Lösung oder Natriumsalz-Bildung durch Zusatz von der 10% igen Sodalösung). Zur Prüfung auf die Usninsäure löst man einen anderen Teil des Extraktes in einem Tropfen Natronlauge, saugt die Lösung mit einem kleinen Streifen Fliesspafier auf und fügt darauf Chlorkalklösung. Bei richtig bestimmten *Floer-*

keana-Exemplaren sieht man keine vertiefte gelbe Färbung. Den Rest des Extraktes löst man unter Deckglas aus der G.E.-oder G. A. W.-Lösung um, wobei in Gegenwart der Didymsäure gerade oder etwas gekrümmte, lange Nadeln zum Vorschein kommen. (Vergl. unten bei *Cl. didyma*). Alle bisjetzt untersuchte, europäische *Floerkeana*-Exemplare enthielten keine Didymsäure.

In den folgenden Exemplaren wurden die Barbatinsäure allein aufgefunden : SANDSTEDE, Cladoniæ exsiccatæ, *Cl. Floerkeana* f. *intermedia* HEPP 126, 127, 128, 129, 403, 470, 486, 616, 739, 934, 976, 1091, 1330, 1331, 1605 ; f. *carcata* (ACH.) NYL. 130, 513.

Abweichend davon ist das Exemplare 888 *Cl. Floerkeana* FR.—„ an *trachypoda* NYL. streifend. Reitdach in Aschhausan, Old. leg. SANSTEDE 1922," die neben der Barbatinsäure auch eine Spur Usninsäure enthielt. Ein anderes Exemplar 887 *Cl. Flœrkeana* FR.—„*trachypoda* NYL., WAIN. I p. 83. Lagerst. innen orange oder rötlich. K+blauschwarz. Reitdach in Aschhausen, Old. leg. SANDSTEDE 1922 " lieferte ein orangegelbes Aceton-Extrakt, welches sich beim Betupfen mit Kalilauge purpurrot färbte (Oxyanthrachinon-Derivat ?) und beim Umlösen aus der G.E.-Lösung die kurze Prismen von der Barbatinsäure, aber keine Didymsäure gab. Merkwurdigerweise in bezug auf den Habitus und das Verhalten gegen chemische Reagentien stimmen 786 *Cl. bacillaris* NYT—„ Auf einem Reitdach in Aschhausen, Old., und Nr. 785. Gewölbte Lager mit dürftigen Lagerstielen. 1921 Nov. leg. SANDSTEDE " mit der oben erwähnten Nr 887 (*Flœrkeana*) täuschend ähnlich.

10. **Cladonia bacillaris** NYL.

Nach ZORF erzeugt *Cladonia bacillaris* NYL. var. *clavata* (ACH.) WAIN. in den Podetien Usninsäure und Barbatinsäure (=Coccellsäure+Cenomycin). Wenn also die Usninsäure in allen Formen von *bacillaris* vorkommt, so lässt sich *bacillaris* von *Flœrkeana* chemisch scharf unterscheiden. Leider ist dies nicht der Fall. Selbst die f. *clavata* enthält nicht immer die Usninsäure, was aber teilweise auf den geringen Gehalt derselben beruhen wird. Bei den gut fruchtenden, normalen Pflanzen wurde keine Usninsäure nachgewiesen. Ueber die Methode vergleich bei *Cl. Flœrkeana*. Alle *bacillaris*-Exemplare, die ich untersuchte, enthielten keine Didymsäure (s. unten b. *Cl. didyma*).

Neben der Barbatinsäure wurde auch die Usninsäure nachgewiesen in: SANDSTEDE, Cladoniæ exsiccatæ—131 (*clavata*), 935 (*clavata*), 1422 (*clavata*) und 1334 (*clavata*)

Die Barbatinsäure allein wurde nachgewiesen in: SANDSTEDE, Cladoniæ exsiccatæ—475 (*clavata*), 466 (*clavata*), 725 (*clavata*), 1702, (*clavata*)—1123, 325 (Kümmerform), 326 (Kümmerform).

Die Aceten-Extrakte von Nr 785 und 786 sind gelb gefarbt und färbt sich mit Kalilauge purfurrot. Sonst enthalten sie wie bei anderen *bacillaris* auch die Barbatinsäure.

11. **Cladonia didyma** FÉE.

Bei der mikrochemischen Untersuchung der *Cladonia didyma* FÉE aus Japan (bestimmt von SANDSTEDE) fand ich darin neben der Barbatinsäure eine farblose Säure, die gewisse Aehnlichkeit mit der Imbricar- oder Perlatolinsäure oder dem Sphærophorin zeigt. Bei näherer Untersuchung ergab es sich, dass sie mit keiner bekannten Flechtensäure identisch ist. Ich nenne sie also „Didymsäure."

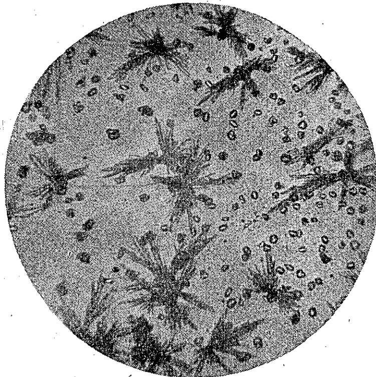


Fig. 1. Gemisch von Barbatin-und Didymsäure umgelöst aus der G. E.-Lösung. Barbatinsäure: körnige, kurze Prismen. Didymsäure: lang gestreckte, gebüschelte Prismen.

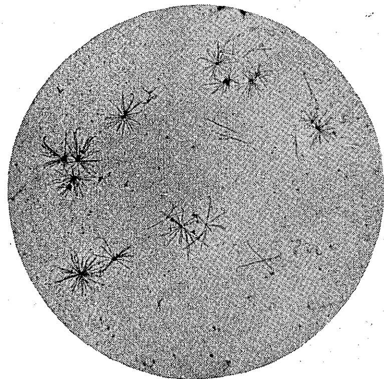


Fig. 2. Didymsäure umgelöst aus der G.A.W.-Lösung.

Man extrahiert ein Paar Podetien mit den basalen Schuppen auf dem Objektträger und löst das eingetrocknete Extrakt unter Deckglas aus der G.E.-Lösung oder G.A.W.-Lösung, wobei sich die Didymsäure in langen Prismen

(aus G.E.)oder feinen Nadeln (aus G.A.W,) ausscheidet, die oft an den beiden Spitzen hakenförmig gekrümmt sind. (Fig. 1 u. 2). Beim Umlösen aus der G.E.-Lösung scheidet sich die Barbatinsäure in kurzen Prismen mit aus, während sie aus der G.A.W.-Lösung in winzigen, undeutlichen Krystallchen bildet, so dass man sie durch die Bildung des Pyridin-oder Natriumsalz besonders bestätigen muss.

SANDSTEDE, Cl. Exsiccatæ, Nr 1186 *Cl. didyma* muscigena, Sanford (Florida) 1923 leg. S. RAPP enthielt sowohl die Barbatinsäure als auch die Didymsäure, während sich in Nr. 1450 *Cl. didyma—muscigena*, Sanford (Florida) 1925 leg. S. RAPP nur die Didymsäure und in Nr. 1685 *Cl. didyma-subulata*, Sanford (Florida) 1927 leg. S. RAPP nur die Barbatinsäure nachweisen liess.

Wiederum durch Freundlichkeit von Herrn Dr. SANDSTEDE konnte ich weitere Exemplare von *Cl. didyma* und verwandten zu untersuchen. Die so mir zur Verfügung gestellten sind Teilchen von den im Museum Berlin-Dahlem befindlichen Exemplaren und wurden von SANDSTEDE bestimmt.

Sowohl die Barbatinsäure, als auch die Didymsäure wurden nachgewiesen in:

Cl. didyma, Sanford (Florida) 1924 leg. S. RAPP,
Cl. didyma-muscigena, Rio Grande do Sul (Brasilia) 1908 leg. C. JÜRGENS.
„ „ , Brasilia 1909 leg, HANS (5916),
„ „ , Sanford (Florida) leg. S. RAPP,
Cl. didyma-squamulosa ROBBINS, North Carolina 1938 leg. W. EVANS,
„ *-subulata*, Quaker Bridge, Burlington C., New Jersey, 1936 leg. R. H. TORREY.
Cl. vulcanica ZOLL., Jamaica, leg. NICHOLS,
„ , Sanford (Florida) 1930 leg. S. Rapp,
„ , Prov. Cartago (Costa Rica) 1920 leg. C.W. DODGE.
Cl. oceanica WAIN, Morogoro (Dtsch.-Ostafrika) 1933 leg. SCHLIEBEN.

Thamnolsäure und Bellidiflorin wurden gefunden in: *Cl. didyma-vulcanica*, Rio Grande (Brasilia) 1906 leg. C. JÜRGENS. (wohl *polydactyla*). Chemisch unbestimmbar waren: *Cl. didyma-subulata*, St. Catharina 1907 leg. HANS 1907 und *Cl. oceanica-descendens* WAIN., Auckland (Neuseeland) 1930 leg. H.

B. MATTHEWS.

Abgesehen von einigen hier obwaltenden Ungleichmässigkeiten, die wohl auf den unvollkommenen Materialien beruht, kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit sagen, dass die Hauptstoffwechselprodukte von *Cl. didyma* Barbatin- und Didymsäure ist, von denen die letztere das ausschlaggebende Merkmal zur Unterscheidung der *Cl. didyma* von der *Cl. Floerkeana* bildet.

12. **Cladonia digitata** SCHAER.

Seinerzeit extrahierte ZOPF *Cl. digitata* var. *monstrosa* f. *brachytes* WAIN. und fand darin Thamnolsäure. In deren Mutterlauge suchte ZOPF vergebens nach der Usninsäure, der Barbatinsäure (=Coccellsäure+Cenomycin nach ZOPF) und dem Zeorin. Nun konnte ich in allen *digitata*-Exemplaren, die ich untersuchte, ausser Thamnolsäure noch Bellidiflorin nachweisen.

Extrahiert man ein oder zwei Podetien auf dem Objektglas mit Aceton, so erhält man in der Regel ein gelb gefärbtes Extrakt. Wird das letztere unter Deckglas unter Zusatz von einem Tropfen G.A. An.-Lösung glinde erhitzt, so entstehen unter lebhabter Blasenentwicklung (Kohlensäure) gebüschelte Nadeln vom Decarboxy-thamnolsäure-anile und winzige, sechsseitige, grünlichgelbe Täfelchen vom Bellidiflorin.

Sowohl die Thamnolsäure als auch das Bellidiflorin wurden nachgewiesen in : SANDSTEDE, Cladoniæ exsiccatæ, Nr. 383 (Oldenburg), 384 (Oldenburg) 586 (Mähren), 996 (Kärnten), 1092 (Brandenburg), 1234 (Baden), 1784 (Hohe Tatra) und 1583 (Black Mountain U.S.A.).

13. **Cladonia Ravenelii** TUCK.

Diese Art ist K+, PD+(rot) und enthält Thamnolsäure. Untersucht wurden : SANDSTEDE, Clad. exsiccatæ, 1185, 1683 und 1886 (*Cl. Ravenelii* TUCK. aus Sanford, Florida leg. S. RAPP).

14. **Cladonia endoxantha** WAIN.

Diese Art zeichnet sich durch K+ und PD+(rot) und enthält die Thamnolsäure und das Bellidiflorin. Untersucht wurden : SANDSTEDE, Clad. exsiccatæ 1204 und 1449 (beide aus Sanford, Florida leg. S. RAPP).

15. **Cladonia macilenta** (HOFFM.) NYL.

ZOPF extrahierte die von den roten Früchten befreiten Lagerstiele der *Cladonia macilenta* HOFFM. var. *styracella* (ACH.) WAIN. mit Aceton und isolierte aus dem Extrakt Thamnolsäure und Barbatinsäure (=Coccellsäure +Cenomycin nach ZOPF).

Ich konnte nun feststellen, dass *Cl. macilenta* teils Barbatinsäure und Thamnolsäure, teils aber dazu noch das Bellidiflorin enthält.

Barbatinsäure und Thamnolsäure (kein Zeorin) wurden gefunden in:

SANDSTEDE, Cladoniæ exsiccatæ, 456 (*styracella*), 457 (*styracella*), 467 (*styracella*), 770 (*styracella*), 464 (*tomentosula*), 476 (*tomentosula*), 133 (*granulosa*), 895 (*granulosa*), 894 (*scyphulifera*), 892 (Uebergänge zu *tomentosula*) und 1276.

Barbatinsäure, Thamnolsäure und Bellidiflorin wurden gefunden in:

SANDSTEDE, Cladoniæ exsiccatæ, 478 (*squamigera*), 495 (*squamigera*), 334 (*squamigera*), 891, 755 (*isidiosa*) und 741 (*ostreata*).

16. **Cladonia polydactyla** FLOERKE.

ZOPF untersuchte einen einheitlichen Rasen der *Cl. polydactyla* gesammelt in Oldenburg und teilte er sein Resultat an SANDSTEDE (23 Oct. 1908) brieflich mit, dass die Flechte etwa 2% Thamnolsäure und daneben eine nicht gut charakterisierte Flechtensäure in geringer Menge enthält. ZOPF fügte dabei hinzu „Jhre (SANDSTEDE) Vermutung, dass *polydactyla* mit *digitata* näher verwandt ist, wird also durch dies chemische Resultat als durchaus bestätigt."[12]

Mit Hilfe meiner mikrochemischen Methode konnte ich in allen mir zur Verfügung gestellten Exemplaren das Vorhandensein von Thamnolsäure und Bellidiflorin konstatieren. *Cl. digitata* und *Cl. polydactyla* erzeugen also dieselbe Stoffwechselprodukte.

Untersucht wurden: SANDSTEDE, Cladoniæ exsiccatæ, 589, 807, 1039, 1423, 135, 886, 592, 868, 382, 590.

Herrn Dr. H. SANDSTEDE bin ich zu besonderem Dank verpflichtet für seine freundliche Unterstützung.

Litteraturverzeichnis.

1) ZOPF: Vergleichende Untersuchungen über Flechten in Bezug auf ihre Stoffwechselprodukte. I. Abh. (Beih. Bot. Centralbl. XIV, Heft I, 1903).

2) ZOPF: Beiträge zu einer chemischen Monographie der Cladoniaceen (Ber. Dtsch. bot. Ges. XXVI, Festschrift, s. 51-113, *1907*).

3) ASAHINA u. Mitarbeiter: Mikrochemischer Nachweis der Flechtenstoffe I. Mitt. (Journ. Japan. Bot. XII, s. 517, 1936); II. Mitt. (Ibid. XII, s. 859, 1936): III. Mitt. (Ibid. XIII, s. 529, 1937); IV. Mitt. (Ibid. XIII, s. 855, 1937); V. Mitt. Ibid. XIV, s. 39, 1938): VI. Mitt. (Ibid. XIV, s. 244, 1938): VII. Mitt. (Ibid. XIV, s. 318, 1938); VIII. Mitt. (Ibid. XIV, s. 650, 1938); IX. Mitt. (Ibid. XIV, s. 767, 1938).

4) Vergl. 3) III. Mitt.

5) Vergl. 3) II. Mitt.

6) Vergl. 3) IV. Mitt.

7) SANDSTEDE: Die Cladonien des nordwestdeutschen Tieflandes und der deutschen Nordseeinseln II., Abh. (Nat. Ver. Brem. XXI, s. 355, 1912)

8) Vergl. 3) IX. Mitt.

9) Vergl. 7) SANDSTEDE: Abh. Nat. Ver. Brem. 1912, Bd. XXI, s. 356.

10) SANDSTEDE: Die Pflanzenareale. III. Reihe, Heft 6, s. 69 u. Karte 57.

11) Arkiv. för Bot., Bd. *22* A, No. 13, p. 9 (1929).

12) SANDSTEDE: Abh. Nat. Ver. Brem. XXI, s. 353, 1912.